

WEST☐ Generate Collection

L9: Entry 23 of 42

File: DWPI

Nov 1, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-351078
DERWENT-WEEK: 198849
COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Appts. to contact gas with liq. in oxygen feeders - contains porous gas exchange membranes comprising porous hollow yarn membranes of poly-(4-methyl pentene-1)

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

DAINIPPON INK & CHEM KK

DNIN

PRIORITY-DATA: 1987JP-0097591 (April 22, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 63264127 A	November 1, 1988	N/A	007	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP63264127A	April 22, 1987	1987JP-0097591	N/A

INT-CL (IPC): B01D 13/00; B01F 3/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP63264127A

BASIC-ABSTRACT:

Appts. to contact gas with liq. - comprises porous gas exchange membranes comprising porous hollow yarn membranes made of poly(4-methyl pentene-1); the mean pore dia. of the membranes is .005-1 micro m.

USE - For O2 feeders to incubate aerobes and yeasts for food and medicines.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: APPARATUS CONTACT GAS LIQUID OXYGEN FEED CONTAIN POROUS GAS EXCHANGE MEMBRANE COMPRISE POROUS HOLLOW YARN MEMBRANE POLY METHYL PENTENE

ADDL-INDEXING-TERMS:

METHYL PENTENE

DERWENT-CLASS: A17 A88 D16

CPI-CODES: A04-G10; A12-S05A; A12-W11A; D05-H01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0269 3245 2653 2654 3256 3270 2733 2840

Multipunch Codes: 014 04- 041 046 481 51& 540 56& 575 58& 595 596 623 624 633 688
698 721 724

SECONDARY-ACC-NO:

•
SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-155349

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-264127

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)11月1日

B 01 F 3/04
 B 01 D 13/00
 13/01
 13/04
 19/00
 53/18
 B 01 F 1/00

A-6639-4G
 B-8014-4D
 6953-4D
 F-7824-4D
 H-7308-4D
 Z-8516-4D
 A-6639-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 多孔質膜型気液接触装置

⑯ 特 願 昭62-97591

⑰ 出 願 昭62(1987)4月22日

⑱ 発 明 者 小 野 善 之 千葉県佐倉市六崎1550-2-1-201
 ⑱ 発 明 者 宮 下 真 千葉県佐倉市城内町76-2
 ⑱ 発 明 者 穴 沢 孝 典 千葉県佐倉市六崎1550-2-2-102
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質膜型気液接触装置

2. 特許請求の範囲

1. 液体と気体とをガス交換膜を介して接触させ、夫々に含有されるガス

を、膜を通過して移動または相互に交換させる気液接触装置において、

ガス交換膜が、ポリ(4-メチルペンテン-1)を実質的主要成分とする材料より成る多孔質中空糸膜であって、多孔質を形成する細孔の平均径が0.005~1.0 μm であり、膜の酸素透過速度が 1.0×10^{-4} [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$]^(以上)であることを特徴とする、多孔質膜型気液接触装置。

2. 液体が、水または水を含有する液状物であり、気体が、 O_2 、 O_3 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 NH_3 、 H_2S 、 SO_x 、 NO_x 、メルカプタン、ハロゲン、ハロゲン化水素、低級アルコール、ケトン、低級炭化水素、ハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物のためのものである特許請求の範囲第1項記載

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は膜を介して液体と気体を接触せしめ、液体中への気体の溶解、もしくは液体中に含有する気体の放出もしくはこれらの溶解と放出とを同時に行なわしめることを目的とした気液接触装置に関するものであり、ポリ(4-メチルペンテン-1)から成る連通孔型多孔質膜の特定のものをガス交換膜とする事の特徴とする気液接触装置に関する。

本発明は、例えば医薬品、食品産業に於る酵母や好気性菌といった微生物の培養に於る酸素供給、好気性菌による廃水処理に於る酸素供給、化学工業、医薬品工業に於る空気酸化、オゾン酸化、養魚、魚類の運搬に於る酸素供給、水耕栽培に於る培養液への酸素供給、美容用、健康飲料用の高酸素水の製造、また気体中の一種以上の成分を液体へ溶解させる事により除去する用途として例えば廃ガス浄化に於る SO_x 、 NO_x 、 H_2S 、等の除去、発酵メタンガスよりの CO_2 除去、また液体の脱ガス

の用途として例えばボイラー供給水や逆浸透膜への供給液の脱酸素、微生物培養液からのCO₂除去、廃水中の有機溶媒の除去、また気体の溶解と放出を同時に行なう用途として例えば微生物培養に於るO₂供給とCO₂除去等の産業分野に利用できる。
〔従来の技術〕

気液接触によりガス交換を行なう方法として、膜法（隔膜接触法）の他に気泡塔、充填塔、濡れ壁塔、瀑気法その他数多くの方法があり、それぞれ目的に応じて使い分けられている。しかし膜法以外のこれらの方法は、装置容積当りの物質移動速度が小さく装置が大型になる事の他に、気泡の上昇や液滴の落下による衝撃や過度の攪拌を繰り返す場合（例えば細胞培養）、泡の発生を繰り返す場合（例えば界面活性剤を含有する系）、液体系からの香氣成分の散逸を繰り返す場合（例えば発酵）、臭気の発散を繰り返す場合（例えば廃水処理）、雑菌の混入を繰り返す場合（例えば微生物の培養）等の用途に適用できないという欠点があった。

隔膜接触装置に用いられる膜としては、従来シ

リコンゴムチューブ（特公昭58-20261）、ポリプロピレン多孔質中空糸（特開昭55-1816）、ポリ四フッ化エチレン（PTFE）多孔質チューブ、ポリスルホン多孔質中空糸（H.YASUDA等；Journal of Applied Polymer Science, 16, 595-601 (1972)）等が知られている。しかるに、シリコンゴムチューブは気体の透過速度が遅く、かつ細い中空糸の製造が困難な為、装置がかさばる、耐圧が小さい等の欠点を有していた。一方多孔質膜は耐圧や、膜を通して液体中へ気体を溶解させる速度（気液系での気体透過速度）に於てシリコンゴムチューブより優れる事や、透過する気体の種類を選ばない等の特長を有している。しかしながらこれまでの多孔質膜は、膜両面が気体であって、圧力差により膜を透過する系（気・気系）での気体透過速度（例えばASTM F-316 Dry法）から期待される程、気液系での溶解速度が高くなく、シリコンゴムチューブと大差ないレベルに停っていた。また従来のポリプロピレン、ポリエチレン、PTFE、ポリスルホン等から成る

多孔質膜は、期待されるほど、液体への気体溶解速度が大きくないことが分ってきた。その期待ほどでない理由としては、細孔への液体の侵入による境膜抵抗の増加や、膜表面の細孔開口面積が全表面積の高々40%である事による有効表面積の効果等が推定されている。従って、これの解決を目的に多孔質膜の液と接する側の表面に、コーティング等によって非多孔質層を形成したいわゆる複合膜を用いる試みもなされたが、最良の場合でも多孔質膜の最高値と大差無く、工業的に用いられるに到っていないのが現状である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者等は、多孔質膜としての長所は保持しつつ、かつ気液系に於る気体透過速度の大きな膜を開発する事を目的として鋭意検討した結果本発明に到達した。

〔問題点を解決する手段〕

即ち、本発明の要旨とするところは、液体と気体とをガス交換膜を介して接触させ、夫々に含有されるガスを、膜を通過し

て移動または相互に交換させる気液接触装置において、

ガス交換膜が、ポリ（4-メチルペンテン-1）を実質的主要成分とする材料より成る多孔質中空糸膜であって、多孔質を形成する細孔の平均径が0.005~1.0 μmであり、膜の酸素透過速度が 1.0×10^{-4} [cc(STP)/cm²・sec・cmHg] ^(XLE)であることを特徴とする、多孔質膜型気液接触装置に存し、この様な装置は、液体が、水または水を含有する液状物であり、気体が、O₂, O₃, N₂, CO, CO₂, NH₃, H₂S, SO_x, NO_x, メルカプタン, ハロゲン, ハロゲン化水素, 低級アルコール, ケトン, 低級炭化水素, ハロゲン化炭化水素又はこれらの混合物である場合に特に有効であるという点に存する。

本発明をさらに詳細に説明すると、本発明に用いる多孔質中空糸膜はポリ（4-メチルペンテン-1）から成る事を第一の特徴とするものである。

中空糸膜をポリ（4-メチルペンテン-1）で構成する事により、酢酸セルロース、ポリアミド等

の親水性ポリマーは勿論のこと、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、PTFEやPVDF等のフッ素系ポリマー、それにポリスルホンその他の疎水性ポリマーで構成された同様の構造を持つ多孔質膜に比べて気液系に於て30%以上透過速度が向上する事が判明した。これは従来の膜に比べ装置を80%以下にコンパクト化でき、又製品コストも安価になる事を意味する。

この様に、気体が細孔内を体積流で移動する事により膜を透過すると考えられていた多孔質膜に於て、膜素材としてポリ(4-メチルペンテン-1)を用いた場合に、特異的に気液系での気体透過速度が増加する事は予想されざる驚くべきことである。その理由は現在の所不明ではあるが、ポリ(4-メチルペンテン-1)が高い気体透過係数を持つため、膜表面のポリマー部分(細孔の開口部以外の部分)をも気体が透過し有効表面積が大きい事や、ポリ(4-メチルペンテン-1)の示す低い表面エネルギー(約24 dyne/cm)による液体側の膜抵抗の低下等がその理由として考

としての性能が低下する。一方細孔径が1.0 μm より大の時は液体が細孔内に貫入し易くなり、圧力条件等の使用条件が極めて限定されたものになる。

本発明に用いる膜の気-気系に於る気体透過速度(例えばASTM F-316, Dry法)は、酸素透過速度 $Q(O_2)$ で 1.0×10^{-4} (cc(STP)/cc \cdot sec \cdot cmHg)以上、酸素/窒素の分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ ($=Q(O_2)/Q(N_2)$)が1.1未満のものである。酸素透過速度 $Q(O_2)$ がこれより小さいと気-液系に於る気体交換速度も小さくなり、大きな膜面積を必要とする。又酸素/窒素の分離係数が1.1以上の膜は、気体が溶解・拡散機構で膜素材中を透過する割合が無視できない量になっている事を意味しており、細孔径が0.005 μm より小さい場合と同様に、多孔質膜としての特長が失われる。

本発明に用いる中空糸の内径は70~500 μm である事が好ましい。70 μm 以下では中空糸の内側に流す気体又は液体の圧力損失が大きく、動力費がかさむ。500 μm 以上では透過速度の大

えられる。しかし本発明がこの様な理論的推察に拘束されるものでない事は言うまでもない。

本発明に用いられる膜の素材は、ポリ(4-メチルペンテン-1)を実質的に主要成分とすれば良く、ポリ(4-メチルペンテン-1)を共重合、ブレンドその他の形で70体積%以上含むものである。含有できる物質としてはポリマー、有機物質、無機物質、液体、固体等何であっても良く、無秩序な混入であっても何らかの構造を持った複合体であっても良い。

本発明に用いるポリ(4-メチルペンテン-1)の多孔質膜は平均細孔径が0.005~1.0 μm のものである。平均細孔径は、液体に接する側の膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察により求める事ができる。細孔の形状が真円で無い場合は長径と短径の平均とする。細孔径が0.005 μm より小さい膜は、孔の開口面積が小となり、また独立気泡型となり易く、多孔質型のガス交換膜としての特長が失われる。例えば透過ガスに選択性が現れて、気体(蒸気を含む)の種類によってはガス交換膜

きな膜を製造する事が困難になると共に、装置体積当りの膜表面積が小さくなり装置のコンパクト化の面で利点が無くなる。内径は装置の寸法や目的に応じて選ぶ事ができる。

膜厚は、中空率にして30~90%にする事が好ましい。ここに

$$\text{中空率} = 100 \times \left(\frac{\text{中空糸内径}}{\text{中空糸外径}} \right)^2 \quad (\%)$$

中空率が30%以下では内径に比し表面積が小さく効率が悪い。90%以上では直径に比し膜厚が薄く力学的強度が低下し、破損を生じる確率が高くなると共に耐圧も低下する。

本発明に用いる事のできる膜は多孔質膜製造の一般的な方法、即ち粉末練込延伸法、可溶物練込溶出法、溶融・延伸法(例えば特開昭59-199808)、湿式法、半乾式法等により製造する事ができる。溶融・延伸法についてはまた、特開昭59-229320の比較例にも記載されている。

次に、本発明の装置の具体的な構造ないし形状

を実施例について述べると、第1図の縦断面図がその概略図である。この図に沿って説明すると、筒体(1)の内部に中空糸膜(2)が繊維束状に挿入され、両端(3)で樹脂により封止されており、膜の中空部分は両端面で開口している。中空糸膜の中空部に液体を流す場合には、液体は導入口(4)より入り、中空糸膜の中空部を流れた後排出口(5)よりモジュールの外へ出る。気体は導入口(6)よりモジュールに導かれ、中空糸外部を流れた後排出口(7)よりモジュールの外へ出る。一方中空糸膜外部空間に液体を流す場合は導入口(6)より液体を導入し排出口(7)より排出する。気体は導入口(4)より導入し中空糸膜の中空部を通過し排出口(5)より排出される。勿論第1図の気液接触装置は一例に過ぎず、目的、用途に応じて種々の型式が可能である事は言うまでもない。例えば気体の排出口(5)又は(7)を持たず、供給気体は全量液体に溶解する形式のものであっても良いし、又液体の脱ガスに当っては気体の導入口(4)又は(6)を持たず気体の排出口(5)又は(7)より真空ポンプで吸引する形式のものであっても良い。

はまた、例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素等の気体(蒸気を含む)にも利用できる。装置に導く気体は純粋なものであっても良いし混合物であってても良い。これらの気体の中で、酸素及びその混合気体(空気等)が実用上に於て特に重要である。

本発明が適用できる液体についても液が細孔内に入り込まない限り特に制限は無く、水、酸、アルカリ等であって良いが、産業上、液体が水である場合が特に重要である。水は海水等の溶液であってても良いし、微生物その他を分散させた分散系であってても良い。特に本発明は膜が極めて低い表面張力を持つ為、多孔質型の膜でありながら界面活性剤を含有する系や、有機溶剤を含有する水溶液に対して適用可能である。

本発明の装置はまた、液体中へある気体を供給しつつ、液体に溶解している他の気体を取り出す事にもできる。この機能は例えば微生物の培養に用い得る。即ち培養液に酸素を供給しつつ同時に培養液から二酸化炭素を抽出する事ができる。本発明の

さらに又、例えば特公昭58-20261に開示されている様なケースを持たない形式のものであっても良い。

〔発明の効果〕

本発明は、膜型の気液接触装置に於て、従来の多孔質膜型ガス交換膜を用いたものに比べ高いガス交換能を有する事が第一の特長である。これにより装置のコンパクト化、低価格化が計れるというメリットが生じる。また多孔質膜としての長所即ちガス(蒸気を含む)の種類にかかわらず高いガス交換速度を示すという特長も併せ持っている。

本発明はさらに、膜素材が極めて低い表面エネルギーを持つ事(約24 dyne/cm)に基く特徴、即ち膜表面の汚れによるガス交換速度の低下が少く、又洗浄による能力の回復率も高いという長所を有している。

本発明が適用できる気体については特に制限は無く、 O_2 、 O_3 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 NH_3 、 H_2S 、 SO_x 、 NO_x 、メルカプタン、ハロゲン、ハロゲン化水素等、気体一般に用いる事ができる。本発明

装置はこの機能に於ても優れた性能を持っている。

〔実施例〕

以下実施例に沿って本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。

実施例1

メルトインデックス(ASTM D1238, 260℃, 5kg)26のポリ(4-メチルペンテン-1)を直径6mmの円環型ノズルを用いて紡糸温度290℃、引取速度135m/分、ドラフト225で溶融紡糸を行ない外径276 μ m、内径220 μ mの中空糸を得た。この時ノズル下5~35cmの範囲を温度18℃、風速1.0m/秒の横風でもって冷却し、長さ4mの紡糸筒を経た後ノズル下5.5mの位置で巻取った。得られた中空糸を定長で200℃の熱風循環恒温槽中に導入し、5秒間滞留させ熱処理を行なった。熱処理された糸をさらにローラー系にて連続的に35℃、DR1.2の冷延伸、150℃、DR1.3の熱延伸および200℃、DR0.9の熱固定を行なう事により外径257

μm 、内径 $205\mu\text{m}$ 、膜厚 $26\mu\text{m}$ の中空糸膜を得た。この中空糸膜は白色を呈しており、ガイドの発生が推定できた。走査型電子顕微鏡 (SEM) により、中空糸内外表面共に平均孔径約 $0.1\mu\text{m}$ の多数の細孔が観察された。第3図にSEMによる表面写真を示す。ASTM F-316 Dry 法により測定した気体透過特性を第1表中に示す。

この中空糸膜20本(実効長10cm)を第2図に示した装置に組込み、液体が中空糸膜の外表面に接する系での酸素の溶解速度を測定した。

第2図において、液体(水)を滴すケース(4)は、バルブ(4a)が付された液体導入口(4b)および液体排出口(4c)が設けられており、磁気攪拌機(4d)上に配置されている。4は攪拌子であり、4eは酸素センサーである。繊維束状の中空糸膜(4f)は両端付近で樹脂封止部(4g)により束ねられており、主体部分が液体中に浸漬され、ゴム栓(4h)を介してケース(4)外にその開口端が出ており、気体導入口(4b)および気体排出口(4c)に接続されている。

測定に当っては、中空糸膜の中空部に酸素を通

じ、水中の酸素濃度を酸素センサー(4e)により測定した。測定及び解析はYASUDA等; J. Appl.

Polym. Sci., 16, 595 (1972) に記載されている方法によった。測定は25℃恒温室内で行ない、溶存酸素濃度計として電気化学計器株式会社製DOC-10型を用いた。また膜面積の計算に当っては中空糸外表面積を膜面積とした。

結果は第1表に比較例1, 2, 3と共に示した。比較例に見られるこれまでのガス交換膜に比べて酸素溶解速度が優れている事が判る。

実施例2

紡糸に於て直径4mmの円環型ノズルを用いた事、引取速度が120m/分、ドラフト10.0である事、熱処理の前に定長で50℃恒温槽内に1分間滞留させた前処理を行なった事以外は実施例1と同様の方法で多孔質中空糸を製造した。この膜は外径 $255\mu\text{m}$ 、内径 $203\mu\text{m}$ 、膜厚 $26\mu\text{m}$ であり、SEMによれば内・外表面共に直径約 $0.5\mu\text{m}$ の細孔が多数存在した。

この膜の気体装置特性並に水への酸素溶解速度

を第1表に示した。比較例1, 2, 3に見られるこれまでの膜に比べて水への酸素溶解速度が優れている事が判る。表面のSEM写真を第4図に示す。

比較例1

外径 $320\mu\text{m}$ 、内径 $200\mu\text{m}$ 、膜厚 $60\mu\text{m}$ のシリコンゴムチューブを用いて実施例1と同じ試験を行なった。結果を第1表に示す。

比較例2

外径 $250\mu\text{m}$ 、内径 $200\mu\text{m}$ 、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリプロピレン多孔質中空糸膜(ポリプラスチックス社製)は、SEMにより内外表面共に約 $0.4\mu\text{m} \times 0.05\mu\text{m}$ の孔が多数観察された。この膜を用いて実施例1と同じ試験を行なった結果を第1表に示す。

比較例3

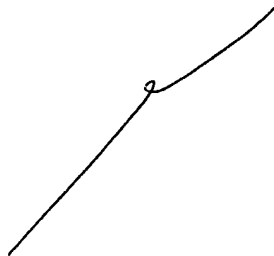
外径 $780\mu\text{m}$ 、内径 $450\mu\text{m}$ 、膜厚 $165\mu\text{m}$ のポリスルホン限外透過膜(旭化成社製)を用いて実施例1と同じ試験を行なった結果を第1表中に示す。

実施例3

実施例1と同じ中空糸10,000本を内径3.5cm、封止部を除く中空糸の実効長20cmの第1図の形の装置に組込み、中空糸の外側には空気を流量10L/分で流し、一方中空糸の内側に N_2 パブリックで0.1ppm以下に脱酸素した水を流量1L/分で流し、排出される水の溶存酸素濃度を測定したところ8.0ppmでありほぼ飽和の状態であった。

実施例4

実施例3に於て、脱酸素した水の代わりに、空気で飽和した通常の水道水を流し、導入口(6)及び排出口(7)をドライ型真空ポンプにより10torrに減圧したところ排出口(5)より排出される水の溶存酸素濃度は0.1ppm以下であった。



第 1 表

系	中空糸寸法			気 - 気 系		気 - 液 系
	外径 [mm]	内径 [mm]	膜厚 [μm]	$Q(O_2)$ $\left[10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}\right]$	$\alpha(O_2/N_2)$ [-]	$Q(O_2)$ $\left[10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}\right]$
実施例 1	257	205	26	13000	0.94	6.6
2	255	203	26	15000	0.94	4.6
比較例 1	320	200	60	6.8	2.0	2.2
2	250	200	25	15000	0.94	3.5
3	780	450	165	5.8	0.94	1.2

4. 図面の簡単な説明

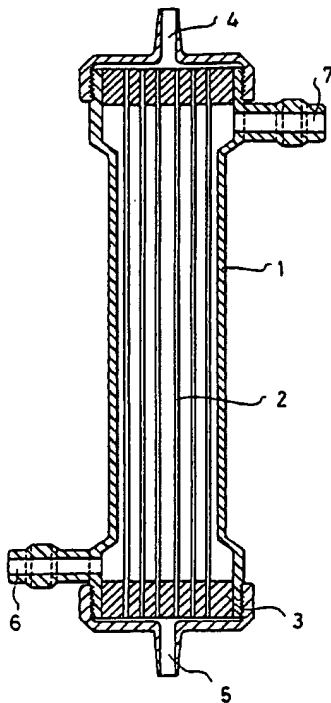
第 1 図は、本発明の実施例に係る装置の縦断面図であり、第 2 図は、本発明を評価するための測定装置の模式図であり、第 3 図および第 4 図は、本発明装置の主要部に相当する中空糸膜の表面の微細構造（即ち、繊維の形状）を示すための走査型電子顕微鏡写真であり、その上下方向が繊維軸方向であり、写真の倍率は第 3 図が 10,000 倍、第 4 図が 4,600 倍で、写真の右下の白い横線の長さが夫々 $0.5 \mu\text{m}$ および $5 \mu\text{m}$ に相当する。

図中の符号は次の通りである。

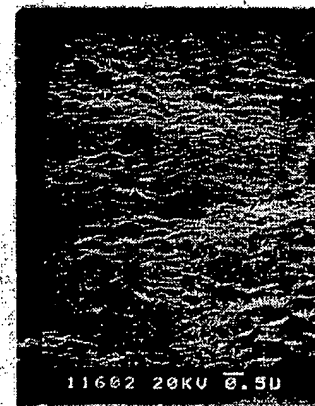
(1) … 筒体、(2) … 中空糸膜、(3) … 樹脂封止部、(4) … 気体導入口、(5) … 気体排出口、(6) … 液体導入口、(7) … 液体排出口、01 … ケース、02 … 磁気攪拌機、03 … 攪拌子、04 … 酸素センサー、05 … 液体導入口、06 … 液体排出口、07 … 気体導入口、08 … 気体排出口、09 … パルプ、10 … 中空糸膜、11 … ゴム栓、12 … 樹脂封止部。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

第 1 図



第 3 図



第 4 図



第 2 図

